

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087935 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G03F 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03666

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. April 2003 (09.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 17 151.3 17. April 2002 (17.04.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SPIESS, Walter
[DE/DE]; Erlenweg 16, 64839 Münster (DE). KITA,
Fumio [JP/DE]; Grillparzerstrasse 9, 65187 Wiesbaden
(DE). MEIER, Michael [DE/DE]; Im Kornfeld 6, 65835Liederbach (DE). GIER, Andreas [DE/DE]; Holtendorfer
Strasse 73B, 49326 Melle (DE). MENNIG, Martin
[DE/DE]; Mittelstrasse 5, 66287 Quierschied (DE).
OLIVEIRA, Peter, W. [BR/DE]; Nauwieser Strasse 40,
66111 Saarbrücken (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE];
Im Königsfeld 29, 66130 Saarbrücken-Güdingen (DE).(74) Anwalt: HÜTTER, Klaus; Clariant GmbH, Am Unisys-
Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des BerichtsZur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NANOIMPRINT RESIST

(54) Bezeichnung: NANOIMPRINT-RESIST

(57) Abstract: The invention relates to a method for microstructuring electronic components, which yields high resolutions (≤ 200 nm) at a good aspect ratio while being significantly less expensive than photolithographic methods. The inventive method comprises the following steps: i) a planar unhardened sol film of a nanocomposite composition according to claim 1 is produced; ii) a target substrate consisting of a bottom coat (b) and a support (c) is produced; iii) sol film material obtained in step i) is applied to the bottom coat (b) obtained in step ii) by means of a microstructured transfer embossing stamp; iv) the applied sol film material is hardened; v) the transfer embossing stamp is separated, whereby an embossed microstructure is obtained as a top coat (a). The method for producing a microstructured semiconductor material comprises the following additional steps: vi) the remaining layer of the nanocomposite sol film is plasma etched, preferably with CHF_3/O_2 plasma; v) the bottom coat is plasma etched, preferably with O_2 plasma; vi) the semiconductor material is etched or the semiconductor material is doped in the etched areas.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Methode zur Mikrostrukturierung elektronischer Bauteile zu entwickeln, die hohe Auflösungen (≤ 200 nm) bei gutem Aspektverhältnis liefert, aber deutlich kostengünstiger ist als photolithographische Verfahren. Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst die Schritte: i) Herstellung eines planaren ungehärteten Solfilms einer Nanokomposit-Zusammensetzung nach Anspruch 1; ii) Herstellung eines Zielsubstrats, bestehend aus einem Bottomcoat (b) und einem Support (c); iii) Übertragung von Solfilm-Material aus (i) mittels eines mikrostrukturierten Transferprägestempels auf den Bottomcoat (b) in (ii); iv) Härtung des übertragenen Solfilm-Materials; v) Abtrennung des Transferprägestempels unter Erhalt einer geprägten Mikrostruktur als Topcoat (a). Die Herstellung eines mikrostrukturierten Halbleitermaterials umfasst zusätzlich die Schritte: vi) Plasmaätzung der Restschicht des Nanokomposit-Solfilms, vorzugsweise mit CHF_3/O_2 -Plasma, v) Plasmaätzung des Bottomcoat, vorzugsweise mit O_2 -Plasma, vi) Ätzung des Halbleitermaterials oder Dotierung des Halbleitermaterials an den geätzten Stellen.

WO 03/087935 A2

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Nanoimprint-Resist

- 5 Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Mikrolithographie. Die Miniaturisierung elektronischer Bauteile, für die eine Auflösung bis in den Bereich von weniger als 1 μm erforderlich ist, wurde im wesentlichen durch photolithographische Techniken erzielt. Die Grenze der Auflösung ist dabei durch die Wellenlänge der zur Abbildung der Vorlage verwendeten Strahlung
- 10 vorgegeben, so dass kurzwellige Strahlung, wie energiereiche UV-, Elektronen- und Röntgenstrahlung, eingesetzt werden muss.

- Durch das Auftreten von Beugungseffekten bei immer kleiner werdenden Strukturen erreicht die Strukturierung durch Photolithographie ihre physikalischen
- 15 Grenzen, die bei etwa 150 nm liegen. Andererseits verursachen die immer höheren Anforderungen an Auflösung, Kantensteilheit und Aspektverhältnis (Verhältnis von Höhe zu Auflösung) eine Kostenexplosion bei den zur photolithographischen Strukturierung benötigten Apparaturen, wie Masken, Maskaligner, Stepper.
- 20 Insbesondere stellen moderne Stepper durch ihren Preis von mehreren Millionen US\$ einen gewaltigen Kostenfaktor in der Mikrochip-Produktion dar.

- Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Methode zur Mikrostrukturierung elektronischer Bauteile zu entwickeln, die hohe Auflösungen
- 25 (≤ 200 nm) bei gutem Aspektverhältnis liefert, aber deutlich kostengünstiger ist als photolithographische Verfahren.

- In der US 5,772,905 wird ein Nanoimprint-Verfahren beschrieben, welches auf einer thermoplastischen Verformung des auf einem Substrat ganzflächig
- 30 aufgetragenen Resists durch ein auf einem starren Stempel befindliches Relief beruht. Als Resist zum Heißprägen werden Thermoplaste (Polymethylmethacrylat, PMMA) eingesetzt. Aufgrund üblicher Dickenschwankungen von ca. 100 nm über die gesamte Waferoberfläche ist es nicht möglich, 6-, 8- und 12-zöllige Wafer in

einem Schritt mit einem starren Stempel zu strukturieren. Somit müsste ein aufwändiges "step and repeat"-Verfahren verwendet werden, was jedoch aufgrund der Wiedererwärmung bereits strukturierter Nachbarbereiche ausscheidet.

- 5 In der WO 99/22 849 wird ein Verfahren zur Mikrostrukturierung offenbart, welches einen anderen Weg beschreibt. Dabei wird ein flexibler Stempel aus Polydimethylsiloxan mit der gewünschten Mikrostruktur auf einem flachen, anorganischen Substrat aufgesetzt. Durch die Kapillarkräfte wird anschließend eine Flüssigkeit in die Struktur eingezogen. Dabei handelt es sich um eine
- 10 wässrige TEOS-Lösung. Das Lösemittel wird durch Osmose entfernt und eine poröse SiO₂-Struktur bleibt zurück. Eingesetzt werden diese Schichten vorwiegend in der Biomimetik (Komposite für Zähne und Knochen).

- In der US 5,900,160, der US 5,925,259 und US 5,817,242 wird ein Stempel mit
- 15 einem UV-härtbaren Resist (self assembled Monolayer, z.B. Alkylsiloxan) benetzt und sodann auf ein glattes Substrat gepresst. Analog zu einem konventionellen Stempelvorgang verbleibt das strukturierte Resist-Material beim Abheben des Stempels auf der Substratoberfläche. Die dabei verwendeten Resistmaterialien zeigen eine ausreichende Benetzung zum Substrat, eignen sich jedoch nicht für
- 20 ein Lift-off-Verfahren, noch zeigen sie eine ausreichende Ätzresistenz. Die Strukturdimensionen liegen im Bereich von 1 µm und sind damit um mehr als 1 Größenordnung zu groß.

- Diese Verfahren sind allesamt ungeeignet, die erfindungsgemäße Aufgabe zu
- 25 lösen.

- Es wurde gefunden, dass die oben genannten Anforderungen durch ein mechanisches Transfer-Prägeverfahren erfüllt werden können, wenn eine bestimmte Nanokomposit-Zusammensetzung als Transfer-Resist (Nanoimprint-
- 30 Resist) verwendet wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer Nanokomposit-Zusammensetzung, enthaltend

a) ein polymerisierbares Silan der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder davon abgeleitete Kondensate



in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten;



worin R^1 ein nicht hydrolysierbarer Rest ist, R^2 einen eine funktionelle Gruppe tragenden Rest bedeutet, X die vorstehende Bedeutung hat und a und b den Wert 0, 1, 2 oder 3 aufweisen, wobei die Summe (a + b) den Wert 1, 2 oder 3 aufweist, sowie

15 b) nanoskalige Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Halogenide, Carbide, Arsenide, Antimonide, Nitride, Phosphide, Carbonate, Carboxylate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminate, Stannate, Plumbate sowie Mischoxide davon, als Resist zur Mikrostrukturierung von Halbleitermaterialien, Flachbildschirmen, mikromechanischen Bauteilen und Sensoren.

In den obigen Formeln sind die hydrolysierbaren Gruppen X beispielsweise Wasserstoff oder Halogen, wie F, Cl, Br oder I; Alkoxy, vorzugsweise C_{1-6} -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy; Aryloxy, 25 vorzugsweise C_{6-10} -Aryloxy, wie z.B. Phenoxy; Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy; Alkylcarbonyl, vorzugsweise C_{2-7} -Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl; Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der bzw. den Alkylgruppe(n).

30 Der nicht hydrolysierbare Rest R^1 ist beispielsweise Alkyl, vorzugsweise C_{1-6} -Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, i-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl oder Cyclohexyl; Alkenyl, vorzugsweise C_{2-6} -Alkenyl, wie z.B. Vinyl,

1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl; Alkynyl, vorzugsweise C₂₋₆-Alkynyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl; und Aryl, vorzugsweise C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl.

Die genannten Reste R¹ und X können gegebenenfalls einen oder mehrere
5 übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Konkrete Beispiele für die funktionellen Gruppen des Restes R² sind Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-,
10 Mercapto-, Thioether-, Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Sulfonsäure- und Phosphorsäuregruppen. Diese funktionellen Gruppen sind vorzugsweise über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten
15 Brückengruppen leiten sich zum Beispiel von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Brückengruppen der Reste R² enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome.

In der allgemeinen Formel (II) hat a vorzugsweise den Wert 0, 1 oder 2, b hat vorzugsweise den Wert 1 oder 2 und die Summe (a + b) weist vorzugsweise den
20 Wert 1 oder 2 auf.

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane der allgemeinen Formel (I) sind Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan (TEOS) und Tetramethoxysilan. Besonders bevorzugte Organosilane der allgemeinen Formel (II) sind Epoxysilane, wie
25 3-Glycidyloxy-propyltrimethoxysilan (GPTS) oder 3-Glycidyloxy-propyltriethoxysilan, und über reaktive polymerisierbare Doppelbindungen verfügende Silane wie beispielsweise Acryloxypropyltrimethoxysilan oder 3-Methacryloxy-propyltrimethoxysilan. Die genannten Silane bzw. deren funktionelle Gruppen sind deshalb bevorzugt, weil sie (nach erfolgter
30 hydrolytischer Polykondensation) zu einer Polyadditions- bzw. Polymerisationsreaktion mit zum Beispiel den polymerisierbaren mono- und/oder bifunktionellen organischen Monomeren, Oligomeren und/oder Polymeren herangezogen werden können und/oder mit an der Oberfläche der nanoskaligen

Teilchen befindlichen reaktiven Gruppen reagieren und somit zur Immobilisierung (z.B. durch Einbindung in ein Netzwerk) der nanoskaligen Teilchen beitragen können.

- 5 Die Hydrolyse und Polykondensation der obigen Verbindungen wird auf herkömmliche Art und Weise durchgeführt, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO₃ oder NH₃. So können Hydrolyse und Polykondensation beispielsweise unter den (allgemein bekannten) Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses erfolgen.

10

Der Volumenanteil der nanoskaligen Teilchen in der Nanokomposit-Zusammensetzung beträgt zweckmäßigerweise 1 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Vol.-% und insbesondere 5 bis 20 Vol.-%.

- 15 Die nanoskaligen Partikel haben gewöhnlich eine Teilchengröße von 1 bis 200 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm und insbesondere 5 bis 20 nm.

- Nanoskalige anorganische Teilchen als solche sind bekannt, z.B. aus der WO 96/31572, und sind beispielsweise Oxide wie CaO, ZnO, CdO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, PbO, Al₂O₃, In₂O₃ und La₂O₃; Sulfide wie CdS und ZnS; Selenide wie GaSe, CdSe oder ZnSe; Telluride wie ZnTe oder CdTe; Halogenide wie NaCl, 20 KCl, BaCl₂, AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ oder PbI₂; Carbide wie CeC₂; Arsenide wie AlAs, GaAs oder GeAs; Antimonide wie InSb; Nitride wie BN, AlN, Si₃N₄ oder Ti₃N₄; Phosphide wie GaP, InP, Zn₃P₂ oder Cd₃P₂; Carbonate wie Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, SrCO₃ und BaCO₃; Carboxylate, z.B. Acetate wie CH₃COONa und Pb(CH₃COO)₄; Phosphate; Sulfate; Silicate; Titanate; Zirkonate; 25 Aluminate; Stannate; Plumbate und entsprechende Mischoxide, deren Zusammensetzung vorzugsweise der Zusammensetzung herkömmlicher Gläser mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten entspricht, z.B. binäre, tertiäre oder quaternäre Kombinationen von SiO₂, TiO₂, ZrO₂ und Al₂O₃. Ebenfalls geeignet sind z.B. Mischoxide mit Perowskit-Struktur wie BaTiO₃ oder 30 PbTiO₃. Außerdem können organisch modifizierte anorganische Teilchen wie z.B. partikuläre Polymethylsiloxane, methacrylfunktionalisierte Oxidpartikel und Salze der Methylphosphorsäure verwendet werden.

Die Herstellung dieser nanoskaligen Partikel kann auf übliche Weise erfolgen, z.B. durch Flammhydrolyse, Flammpyrolyse und Plasmaverfahren gemäß der in der WO 96/31 572 genannten Literatur. Besonders bevorzugt sind stabilisierte kolloidale, nanodisperse Sole von anorganischen Teilchen wie z.B. Kieselsole der Fa. BAYER, SnO₂-Sole der Fa. Goldschmidt, TiO₂-Sole der Fa. MERCK, SiO₂-, ZrO₂-, Al₂O₃-, Sb₂O₃-Sole der Fa. Nissan Chemicals oder Aerosildispersionen der Fa. DEGUSSA.

Die nanoskaligen Teilchen können durch Oberflächenmodifizierung in ihrem Viskositätsverhalten verändert werden.

Als Oberflächenmodifikator, d.h. als oberflächenmodifizierende niedrigmolekulare organische (= kohlenstoffhaltige) Verbindung, die über mindestens eine funktionelle Gruppe verfügt, die mit an der Oberfläche der Pulverteilchen vorhandenen Gruppen und der Polymermatrix reagieren und/oder (zumindest) wechselwirken kann, eignen sich insbesondere Verbindungen mit einem Molekulargewicht, das nicht höher als 500, vorzugsweise nicht höher als 350 und insbesondere nicht höher als 200 ist.

Derartige Verbindungen sind vorzugsweise unter Normalbedingungen flüssig und weisen vorzugsweise nicht mehr als insgesamt 15, insbesondere nicht mehr als insgesamt 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome auf. Die funktionellen Gruppen, die diese Verbindungen tragen müssen, richten sich in erster Linie nach den Oberflächengruppen des jeweils eingesetzten nanoskaligen Materials und darüber hinaus auch nach der gewünschten Wechselwirkung mit der Polymermatrix. So kann z.B. zwischen den funktionellen Gruppen der oberflächenmodifizierenden Verbindung und den Oberflächengruppen der Partikel eine Säure/Base-Reaktion nach Bronsted oder Lewis stattfinden (einschließlich Komplexbildung und Adduktbildung). Ein Beispiel für eine andere geeignete Wechselwirkung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen sind Carbonsäuregruppen, (primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre) Aminogruppen und C-H-acide Gruppierungen (z.B. β -Diketone). Es können auch mehrere dieser Gruppen gleichzeitig in einem Molekül vorhanden sein (Betaine, Aminosäuren, EDTA).

Demgemäss sind Beispiele für bevorzugte Oberflächenmodifikatoren gesättigte oder ungesättigte Mono- und Polycarbonsäuren (vorzugsweise Monocarbonsäuren) mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Oxalsäure, Maleinsäure und Fumarsäure) sowie deren Ester (vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester) und Amide, z.B. Methylmethacrylat.

Beispiele für weitere geeignete Oberflächenmodifikatoren sind Imide und quartäre Ammoniumsalze der Formel $N^+R^{10}R^{20}R^{30}R^{40}Y^-$ worin R¹⁰ bis R⁴⁰ gegebenenfalls voneinander verschiedene aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Gruppen mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellen und Y⁻ für ein anorganisches oder organisches Anion, z.B. Cl oder Acetat, steht; Mono- und Polyamine, insbesondere solche der allgemeinen Formel R_{3-n}NH_n, worin n = 0, 1 oder 2 und die Reste R unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, z.B. Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und Butyl, und Ethylenpolyamine, z.B. Ethylendiamin, Diethylentriamin; Aminosäuren; Imine; β-Dicarbonylverbindungen mit 4 bis 12, insbesondere 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Acetylaceton, 2,4-Hexandion, 3,5-Heptandion, Acetessigsäure und Acetessigsäure-C₁-C₄-alkylester; und modifizierte Alkoholate, bei denen ein Teil der OR-Gruppen (R wie oben definiert) durch inerte organische Gruppen substituiert ist.

Zur elektrostatischen Stabilisierung der nanoskaligen Teilchen können z.B. auch die für diesen Zweck bekannten Verbindungen, wie z.B. NaOH, NH₃, KOH, Al(OH)₃ oder Tetramethylammoniumhydroxid, eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäss verwendeten Nanokomposit-Zusammensetzungen können weiterhin polymerisierbare monofunktionelle und/oder bifunktionelle organische Monomere, Oligomere und/oder Polymere aus der Gruppe der (Poly)Acrylsäure, (Poly)Methacrylsäure, (Poly)Acrylate, (Poly)Methacrylate, (Poly)Acrylamide, (Poly)Methacrylamide, (Poly)Carbamide, (Poly)Olefine, (Poly)Styrol, (Poly)Amide,

(Poly)Imide, (Poly)Vinylverbindungen, (Poly)Ester, (Poly)Arylate, (Poly)Carbonate, (Poly)Ether, (Poly)Etherketone, (Poly)Sulfone, (Poly)Epoxide, Fluorpolymere; Organo(poly)siloxane, (Poly)Siloxane und Hetero(poly)siloxane enthalten.

Beispiele sind (Poly)vinylchlorid, (Poly)vinylalkohol, (Poly)vinylbutyral,

5 entsprechende Copolymere, z.B. Poly(ethylen-vinylacetat),

Polyethylenterephthalat, Polyoxymethylen, Polyethylenoxid oder

Polyphenylenoxid, Organopolysiloxane oder mit Metallen und Übergangsmetallen gebildete Heteropolysiloxane, wie sie z.B. in den EP-A-36 648 und EP-A-223 067

beschrieben sind, sowie Mischungen von zwei oder mehreren dieser Polymere,

10 soweit sie miteinander verträglich sind. Anstelle der genannten Polymere können auch deren Oligomere und/oder Vorstufen (Monomere) eingesetzt werden.

Unter diesen Polymeren sind in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere,

wie Polyacrylate, Polymethacrylate (z.B. PMMA), Glycidylether, wie z.B. Bisphenol A-Diglycidether, und Polyvinylbutyral besonders bevorzugt.

15

Die polymerisierbaren monofunktionellen und/oder bifunktionellen organischen

Monomere, Oligomere und/oder Polymere können in einer Menge von 0 bis

20 Mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Mol-%, insbesondere 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf das polymerisierbare Silan, enthalten sein.

20

Eine bevorzugte Nanokomposit-Zusammensetzung enthält weiterhin ein Fluorsilan der Formel (III)



25 worin

R^3 ein teil- oder perfluoriertes C_2 - C_{20} -Alkyl ist, und

X^1 C_1 - C_3 -Alkoxy, Methyl, Ethyl oder Chlor bedeutet.

Unter teilfluoriertem Alkyl werden solche Alkylreste verstanden, in denen

30 mindestens ein Wasseratom durch ein Fluoratom ersetzt ist.

Bevorzugte Reste R^3 sind $CF_3CH_2CH_2$, $C_2F_5CH_2CH_2$, $C_4F_9CH_2CH_2$, n - $C_6F_{13}CH_2CH_2$, n - $C_8F_{17}CH_2CH_2$, n - $C_{10}F_{21}CH_2CH_2$ und i - $C_3F_7O-(CH_2)_3$.

Beispiele für Fluorsilane der Formel (III), die auch im Handel erhältlich sind, sind Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_2\text{CH}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ und $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$.

5

Die Fluorsilane der Formel (III) können in einer Menge von 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Nanokomposit-

10 insbesondere dann erforderlich, wenn als Transferprägestempel ein Glas- oder Kieselglasstempel verwendet wird.

Die Nanokomposit-Zusammensetzung enthält zweckmäßigerweise einen Polymerisations-, Polyadditions- und/oder Polykondensationskatalysator, der die

15 Vernetzung und Härtung thermisch und/oder photochemisch induzieren kann (kollektiv als "Vernetzungsinitiator" bezeichnet).

Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen Starter eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Irgacure[®] 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon),

20 Irgacure[®] 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon) und andere von der Firma Ciba erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure[®]-Typ; Darocur[®] 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxy-benzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether,

25 Benzoldimethylketal, 1,1,1-Trichloracetophenon, Diethoxyacetophenon und Dibenzosuberone.

Als thermische Initiatoren kommen u.a. organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden,

30 Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete Beispiele für derartige thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Der Vernetzungsinitiator wird, wenn eingesetzt, gewöhnlich in einer Menge von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Nanokomposit-Zusammensetzung, angewandt.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ferner eine mikrolithographische Anordnung enthaltend
- a) eine mikrostrukturierte Schicht einer Nanokomposit-Zusammensetzung als Topcoat;
 - b) einen Bottomcoat bestehend aus einem aromatenhaltigen (Co)polymer
10 enthaltend Novolake, Styrole, (Poly)hydroxystyrole und/oder (Meth)-Acrylate;
 - c) ein Substrat.

Das Substrat ist vorzugsweise ein zu strukturierendes Halbleitermaterial,
15 z.B. ein Siliciumwafer oder Indium-Zinnoxid-Schichten auf Glas.
Der darauf befindliche Bottomcoat sollte eine gute Haftfähigkeit sowohl zu dem Topcoat a) als auch zum Substrat aufweisen, und hat bevorzugt eine Schichtdicke von etwa 0,1 bis 20 µm.

- 20 Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer solchen mikrolithographischen Anordnung, umfassend die Schritte:
- i) Herstellung eines ungehärteten Solfilms der vorstehend beschriebenen Nanokomposit-Zusammensetzung;
 - ii) Herstellung eines Zielsubstrats, bestehend aus Bottomcoat b) und Substrat
25 c);
 - iii) Übertragung von Solfilm-Material aus i) mittels eines mikrostrukturierten Transferprägestempels auf den Bottomcoat b) in ii);
 - iv) Härtung des übertragenen Solfilm-Materials;
 - v) Abtrennung des Transferprägestempels unter Erhalt einer geprägten
30 Mikrostruktur als Topcoat a).

Der ungehärtete Solfilm i) ist zweckmäßigerweise auf einer planaren Anordnung,

bestehend aus einem Support, z.B. Glas, Kieselglas, Kunststoff oder Siliciumwafer, und/oder einem haftvermittelnden Film aufgebracht. Der haftvermittelnde Film enthält organische Polymere, die eine gute Benetzung zu dem Support und dem darauf abzuschcheidenden Nanokomposit-Solfilm

5 gewährleisten. Der haftvermittelnde Film kann beispielsweise aus einem aromatenhaltigen Polymer oder Copolymer, enthaltend Novolake, Styrole, (Poly)hydroxystyrole und/oder (Meth)Acrylate, bestehen. Der haftvermittelnde Film kann mit bekannten Verfahren, wie z.B. Spincoating, auf den Support aufgebracht werden.

10

Anschließend wird die erfindungsgemäße Nanokomposit-Zusammensetzung durch bekannte Verfahren, wie z.B. Spincoating Spraycoating oder Rollercoating, als Solfilm auf den haftvermittelnden Film aufgebracht, zweckmäßigerweise in einer Filmdicke von 0,5 bis 1 μm . Der Solfilm hat vorzugsweise eine Viskosität von

15 80 mPa s bis 2 Pa s, bevorzugt 100 mPa s bis 1 Pa s und besonders bevorzugt von 200 mPa s bis 600 mPa s.

Die Nanokomposit-Zusammensetzung kann entweder als solche oder vorzugsweise als Lösung in einem organischen Lösungsmittel aufgebracht werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Butanol, Ketone

20 wie Aceton, Ester wie Ethylacetat, Ether wie Tetrahydrofuran und aliphatische, aromatische und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Benzol, Toluol und Chloroform.

Die Nanokomposit-Zusammensetzung kann beispielsweise hergestellt werden, indem man die nanoskaligen Partikel in einem der vorstehend genannten

25 Lösungsmittel und/oder einer der genannten polymerisierbaren Verbindungen dispergiert, z.B. unter Rühren oder mittels Ultraschall. Die erhaltene Dispersion wird dann mit den übrigen Bestandteilen der Nanokomposit-Zusammensetzung, gegebenenfalls unter Verdünnung mit einem Lösungsmittel, vermischt. Das zum

30 Verdünnen verwendete Lösungsmittel ist entweder identisch mit dem für die Dispersion verwendeten Lösungsmittel oder damit mischbar.

Sofern das verwendete Lösungsmittel nicht schon während des Auftrags des Nanokomposit-Solfilms verdampft, ist es zweckmäßig, das Lösungsmittel nach dem Auftragen des Films durch geeignete Maßnahmen, wie z.B. Erwärmen, weitgehend zu entfernen, da sonst eine Übertragung des Solfilm-Materials mittels

5 Transferprägestempel problematisch ist.

Die Herstellung des Zielsubstrats kann nach den gleichen Methoden erfolgen. Der Bottomcoat kann die gleiche oder eine ähnliche Zusammensetzung haben wie der vorstehend beschriebene haftvermittelnde Film des Ausgangssubstrats.

10

Nach der Auftragung des Nanokomposit-Sols und Ablüften des Lösungsmittels sind die Fluorsilan-Moleküle an der Oberfläche angereichert, in die nun der Transferprägestempel aus Glas oder Kieselglas für etwa 5 bis 300 Sekunden, vorzugsweise 10 bis 60 Sekunden, eingedrückt wird (Immersionszeit).

15 Der Transferprägestempel kann auch aus Silikonkautschuk bestehen. In diesem Fall sind keine Fluorsilane der Formel (III) erforderlich.

Die fluorierten Seitenketten der Fluorsilan-Moleküle werden von der hydrophilen Oberfläche des Glas- oder Kieselglasstempels prinzipiell abgestoßen, von der Oberfläche des haftvermittelnden Films oder des Substrats nur schwach

20 angezogen und diffundieren daher im Konzentrationsgradienten. Nach besagter Immersionszeit wird der Transferprägestempel aus dem überschüssigen Nanokomposit-Solfilm herausgezogen. Die Haftung des Solfilmmaterials ist in den 30 bis 500 nm, bevorzugt 100 bis 200 nm, tiefen und breiten Mikrokanälen des Stempels durch Kapillarkräfte und durch partielle Entfernung der

25 Fluorsilanmoleküle von der (Kiesel)glasoberfläche hinreichend groß, so dass es vom Stempel mitgenommen wird. Bei Unterschreitung der Immersionszeit ist die Übertragung unvollständig.

Die Übertragung der Mikrostruktur auf das Zielsubstrat erfolgt durch die Luft vorzugsweise innerhalb von 10 bis 300 Sekunden. Dabei reichert sich das

30 Fluorsilan an der Grenzfläche zur Luft an, so dass die Benetzung des Stempels sehr gut ist und das Sol sich im Transferstempel nicht zu einem Tropfen zusammenzieht.

Nach dem Aufsetzen des Transferstempels auf dem Bottomcoat b) des Zielsubstrats wird der Stempel über eine Dauer von 10 bis zweckmäßig 300 Sekunden, bevorzugt 20 bis 50 Sekunden, insbesondere 30 bis 40 Sekunden, mit einem Druck von 10 bis 100 kPa gegen den Bottomcoat b) gedrückt. Dabei diffundiert das Fluorsilan wieder in Richtung der (Kiesel)glasoberfläche, so dass nach der Härtung die Haftung zum Bottomcoat hinreichend gut und zum Transferstempel hinreichend schlecht ist. Die Schichtdicke des übertragenen Materials ist 50 bis 1000 nm, vorzugsweise 150 bis 500 nm.

Würde man das gleiche Nanokomposit-Sol ohne Fluorsilan verwenden und mit einem Kieselglasstempel übertragen, so wird auf dem Zielsubstrat keine Struktur abgeschieden. Das Sol verbleibt vollständig im Stempel.

Während der Transferprägestempel auf dem Bottomcoat aufliegt, erfolgt eine thermische Härtung oder eine UV-Härtung. Bei UV-transparenten Transferstempeln ist eine Härtung durch UV-Strahlung bevorzugt. Nach etwa 1 bis 10 minütiger Erwärmung auf etwa 80 bis 150°C, und/oder etwa 5 bis 20 minütiger UV-Bestrahlung ist das übertragene Solfilm-Material ausgehärtet und der Transferprägestempel wird unter Erhalt einer geprägten Mikrostruktur (Topcoat a) entfernt. Eine Untersuchung dieser mikrostrukturierten Anordnung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops zeigt, dass nicht nur die geprägte Mikrostruktur auf dem Zielsubstrat zurückbleibt, sondern auch eine unstrukturierte Restschicht des Nanokomposit-Solfilms von weniger als 30 nm Dicke.

Für eine spätere Anwendung in der Mikroelektronik ist es zur Erzielung einer hohen Kantensteilheit und eines hohen Aspektverhältnisses (Verhältnis von Höhe der Stege zu Abstand zwischen zwei Stegen) erforderlich, dass der Nanokomposit-Solfilm und der Bottomcoat eine unterschiedliche Ätzresistenz aufweisen.

So ist die erfindungsgemäß verwendete Nanokomposit-Zusammensetzung mit einem CHF_3/O_2 -Gasgemisch ätzbar, nicht aber durch ein Sauerstoffplasma. Bei dem Bottomcoat ist es umgekehrt.

Die vorliegende Erfindung umfasst daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Halbleitermaterials, umfassend die vorstehend genannten

Schritte i) bis v), wobei Support c) das zu strukturierende Halbleitermaterial darstellt, sowie die Schritte

- vi) Plasmaätzung der Restschicht des Nanokomposit-Solfilms, vorzugsweise mit CHF_3/O_2 -Plasma,
- 5 vii) Plasmaätzung des Bottomcoat, vorzugsweise mit O_2 -Plasma,
- viii) Dotierung des Halbleitermaterials an den geätzten Stellen, oder Ätzung des Halbleitermaterials.

10 Nach dem Ätzprozess lässt sich die Resist-Beschichtung mit herkömmlichen Lösemitteln, wie z.B. Tetramethylammoniumhydroxid, entfernen.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Nanostrukturen mit einer Kantenlänge von ca. 150 nm und einer Kantensteilheit von ca. 90° geprägt werden.

15

Beispiele

- 1) Herstellung einer Nanokomposit-Zusammensetzung
236,1 g (1 mol) Glycidyoxypropyltrimethoxysilan (GPTS) werden mit 27 g (1,5
20 mol) Wasser 24 Stunden am Rückfluss gekocht. Anschließend wird entstandenes Methanol am Rotationsverdampfer bei 70°C abgezogen.

Zu dem so hergestellten GPTS-Kondensat werden unter Rühren 345 g Tetrahexylammoniumhydroxid-modifiziertes Kieselcolloid (SiO_2 -Kolloid, Durchmesser
25 ca. 10 nm, ca. 30 gew.-%ig in Isopropanol, modifiziert mit 2,4 mg Tetrahexylammoniumhydroxid-Lösung (40 gew.-%ig in Wasser) pro g Kieselcolloid) gegeben. Anschließend wird das Isopropanol am Rotationsverdampfer entfernt. Zum lösemittelfreien Sol werden jeweils 1 Gew.-%, bezogen auf das Sol, eines kationischen Photostarters (UVI 6974, Union Carbide) und Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxysilan, sowie 22,3 g (0,0714 mol) Bisphenol-A-
30 Diglycidether gegeben.

Das Sol wird durch Zugabe von Isopropoxyethanol verdünnt, bis man eine Nanokomposit-Zusammensetzung mit einer Viskosität von etwa 300 mPa s erhält.

2) Herstellung des Novolaks für Ausgangssubstrat und Zielsubstrat:

120 g m-Kresol, 60 g p-Kresol und 106,8 g 37 gew. %-iges Formalin werden zusammen mit 4 g Oxalsäuredihydrat für 6 Stunden bei 100°C erhitzt. Zur
5 destillativen Entfernung von Wasser und nichtumgesetztem Kresol, Formaldehyd und Oxalsäure wird die Reaktionsmischung auf 200°C erwärmt, und der Druck auf 50 mbar reduziert. Man erhält 172 g Novolak als Feststoff.

3) Herstellung des Ausgangssubstrats:

10

a) Ein mit Hexamethyldisilazan vorbehandelter 4-Zoll-Siliciumwafer wird in einem Spincoater mit einer Novolak-Lösung (17,5 g des oben hergestellten Novolaks in 82,3 g PGMEA) beschichtet. Anschließend erfolgt ein Softbake für 90 s bei 110°C und ein Hardbake für 90 s bei 235°C, so dass die resultierende
15 Schichtdicke etwa 500 nm beträgt (haftvermittelnde Schicht).

b) Auf die so hergestellte haftvermittelnde Schicht wird die oben hergestellte Nanokomposit-Zusammensetzung durch Spincoating (2000 Umdrehungen, 30 s) aufgetragen. Der Solfilm wird zur Entfernung des Lösungsmittels für 1 Minute bei
20 etwa 25°C getrocknet, ohne dass der Solfilm aushärtet.
Die Schichtdicke des Nanokomposit-Solfilms beträgt etwa 500 nm.

4) Herstellung des Zielsubstrats:

Die Herstellung des Zielsubstrats erfolgt analog zu 3a).

25

5) Übertragung und Prägen der Mikrostruktur auf das Zielsubstrat:

Die Prägeapparatur ist eine rechnergesteuerte Prüfmaschine (Modell Zwick 1446), die es ermöglicht, Be- und Entlastungsgeschwindigkeiten zu programmieren und
30 definierte Drücke über eine bestimmte Zeit zu halten. Die Kraftübertragung erfolgt über eine Welle, an der der Prägestempel über ein Gelenk befestigt ist. Dies ermöglicht eine exakte Ausrichtung der Prägestruktur zum Substrat. Zur

photochemisch initiierten Aushärtung dient ein Metallhalogenidstrahler (Modell UV-S400 der Fa. Panacol-Elosol GmbH, UV-A-Strahlung 325-380 nm).

5 In die nichtausgehärtete Solfilmschicht des oben hergestellten Ausgangssubstrats wird ein mikrostrukturierter Kieselglasstempel (4 x 4 cm, Strukturtiefe 200 nm) mit einer Kraft von 40 N eingedrückt. Nach einer Wartezeit von 15 s wird der Stempel aus dem überschüssigen Solfilm herausgezogen. Der nun vollständig mit Solfilmmaterial benetzte Stempel wird 30 s lang an der Luft gehalten, dann auf das oben hergestellte Zielsubstrat aufgesetzt und für 35 s mit einer Kraft von 50 N auf
10 den Bottomcoat gedrückt, wobei der übertragene Film mit dem UV-Strahler gehärtet wird. Nach einer Präge- und Belichtungszeit von insgesamt 5 Minuten wird der Stempel entfernt und das gehärtete mikrostrukturierte Solfilmmaterial auf dem Zielsubstrat zurückbehalten.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Beschichtung zeigt, dass
15 Strukturen mit einer Geometrie von 150 nm x 150 nm mit hoher Kantensteilheit wiedergegeben werden. Zwischen Bottomcoat und den übertragenen Strukturen ist eine Restschichtdicke von 25 nm Solfilmmaterial vorhanden.

6) Ätzprozess

20 Das Substrat wurde unter folgenden Bedingungen geätzt:

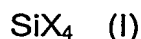
- 1) Mit CHF_3/O_2 (25:10), 300 W, 50 mTorr, RIE-Modus, anisotrop;
zur Entfernung der Rest-Topcoat-Schicht;
- 2) mit O_2 , 300 W, 50 mTorr, RIE-Modus, anisotrop; zur Entfernung des Bottomcoat.

25

Aspektverhältnis ca. 3.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Nanokomposit-Zusammensetzung, enthaltend
a) ein polymerisierbares Silan der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder
5 davon abgeleitete Kondensate



in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten;



worin R^1 ein nicht hydrolysierbarer Rest ist, R^2 einen eine funktionelle Gruppe tragenden Rest bedeutet, X die vorstehende Bedeutung hat und a und b den Wert 0, 1, 2 oder 3 aufweisen, wobei die Summe (a + b) den Wert 1, 2 oder 3 aufweist,
15 sowie

b) nanoskalige Teilchen aus der Gruppe der Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Halogenide, Carbide, Arsenide, Antimonide, Nitride, Phosphide, Carbonate, Carboxylate, Phosphate, Sulfate, Silikate, Titanate, Zirkonate, Aluminate, Stannate, Plumbate sowie Mischoxide davon,

20 als Resist zur Mikrostrukturierung von Halbleitermaterialien, Flachbildschirmen, mikromechanischen Bauteilen und Sensoren.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung 1 bis 50 Volumenprozent, vorzugsweise 1 bis
25 30 Volumenprozent, nanoskalige Teilchen enthält.

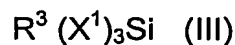
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Teilchen mit Verbindungen aus der Gruppe der Carbonsäuren, Carbonsäureamide, Carbonsäureester, Aminosäuren, β -Diketone, Imide,
30 quartären Ammoniumsalzen der allgemeinen Formel $\text{N}^+ \text{R}^{10} \text{R}^{20} \text{R}^{30} \text{R}^{40} \text{Y}^-$ wobei die Reste R^{10} bis R^{40} , gleich oder verschieden sind und aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Gruppen sein können und Y^- ein anorganisches oder organisches Anion darstellen, oberflächenmodifiziert sind.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung polymerisierbare monofunktionelle und/oder bifunktionelle Monomere, Oligomere und/oder Polymere aus der Gruppe der (Poly)Acrylsäure, (Poly)Methacrylsäure,

5 (Poly)Acrylate, (Poly)Methacrylate, (Poly)Acrylamide, (Poly)Methacrylamide, (Poly)Carbamide, (Poly)Olefine, (Poly)Styrol, (Poly)Amide, (Poly)Imide, (Poly)Vinylverbindungen, (Poly)Ester, (Poly)Arylate, (Poly)Carbonate, (Poly)Ether, (Poly)Etherketone, (Poly)Sulfone, (Poly)Epoxide, Fluorpolymere, Organo(poly)siloxane, (Poly)Siloxane und Hetero(poly)siloxane enthält.

10

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung ein Fluorsilan der Formel (III) enthält



15

worin

R^3 ein teil- oder perfluoriertes C_2 - C_{20} -Alkyl ist, und X^1 C_1 - C_3 -Alkoxy, Chlor, Methyl oder Ethyl bedeuten.

20 6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanokomposit-Zusammensetzung einen Vernetzungsinitiator enthält.

7. Mikrolithographische Anordnung enthaltend

- 25 a) eine mikrostrukturierte Schicht einer Nanokomposit-Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, als Topcoat;
- b) einen Bottomcoat bestehend aus einem aromatenhaltigen Polymer oder Copolymer enthaltend Novolake, Styrole, (Poly)hydroxystyrole und/oder (Meth)Acrylate;
- 30 c) ein Substrat.

8. Mikrolithographische Anordnung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Topcoat a) ein Solfilm ist.

9. Mikrolithographische Anordnung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat c) ein Halbleitermaterial ist.

5 10. Verfahren zur Herstellung einer mikrolithographischen Anordnung nach einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 9, umfassend die Schritte:

- i) Herstellung eines planaren ungehärteten Solfilms einer Nanokomposit-Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6;
- ii) Herstellung eines Zielsubstrats, bestehend aus einem Bottomcoat b) und einem Support c);
- 10 iii) Übertragung von Solfilm-Material aus i) mittels eines mikrostrukturierten Transferprägestempels auf den Bottomcoat b) in ii);
- iv) Härtung des übertragenen Solfilm-Materials;
- v) Abtrennung des Transferprägestempels unter Erhalt einer geprägten Mikrostruktur als Topcoat a).

15

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der ungehärtete Solfilm i) auf einem planaren Ausgangssubstrat, bestehend aus einem Support und/oder einem haftvermittelnden Film, aufgebracht ist.

20 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Transferprägestempel aus Silikon, Glas oder Kieselglas besteht.

25 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Transferprägestempel für 5 bis 300 Sekunden in den Solfilm i) hineingedrückt, dann herausgezogen und innerhalb von 10 bis 300 Sekunden auf dem Bottomcoat b) aufgesetzt wird und über eine Dauer von 10 bis 300 Sekunden mit einem Druck von 10 bis 100 kPa gegen b) gedrückt wird.

30 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine thermische Härtung oder eine UV-Härtung durchgeführt wird, während der Transferprägestempel gegen b) gedrückt ist.

15. Verfahren zur Herstellung eines mikrostrukturierten Halbleitermaterials, umfassend die Schritte i) bis v) nach Anspruch 10, wobei Support c) das zu strukturierende Halbleitermaterial darstellt, sowie die Schritte

- 5
- vi) Plasmaätzung der Restschicht des Nanokomposit-Solfilms, vorzugsweise mit CHF_3/O_2 -Plasma,
 - v) Plasmaätzung des Bottomcoat, vorzugsweise mit O_2 -Plasma,
 - vi) Ätzung des Halbleitermaterials oder Dotierung des Halbleitermaterials an den geätzten Stellen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Rec'd PTO

13 OCT 2004

International Application No
PCT/EP 03/03666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G03F7/00 G03F7/075 B81C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G03F B81C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 01 135 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 19 July 2001 (2001-07-19) the whole document	1-6
A	WO 97 33737 A (HARVARD COLLEGE) 18 September 1997 (1997-09-18) page 24, line 21 -page 25, line 30; figure 2	1-15
A	US 5 817 242 A (BIEBUYCK HANS ANDRE ET AL) 6 October 1998 (1998-10-06) cited in the application the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 October 2003

Date of mailing of the international search report

23/10/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ludi, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03666

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10001135	A	19-07-2001	DE 10001135 A1	19-07-2001
			AU 4050601 A	24-07-2001
			CN 1395512 T	05-02-2003
			WO 0151220 A2	19-07-2001
			EP 1248685 A2	16-10-2002
			JP 2003527231 T	16-09-2003
WO 9733737	A	18-09-1997	AT 207798 T	15-11-2001
			AU 723909 B2	07-09-2000
			AU 2324797 A	01-10-1997
			CA 2248576 A1	18-09-1997
			DE 69707853 D1	06-12-2001
			DE 69707853 T2	27-06-2002
			EP 0894043 A1	03-02-1999
			ES 2166987 T3	01-05-2002
			US 6355198 B1	12-03-2002
			US 2002066978 A1	06-06-2002
			WO 9733737 A1	18-09-1997
US 5817242	A	06-10-1998	WO 9706012 A1	20-02-1997
			EP 0784542 A1	23-07-1997
			JP 9511710 T	25-11-1997
			DE 69524247 D1	10-01-2002
			DE 69524247 T2	08-08-2002
			JP 3372258 B2	27-01-2003

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03666

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G03F7/00 G03F7/075 B81C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G03F B81C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 01 135 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 19. Juli 2001 (2001-07-19) das ganze Dokument ---	1-6
A	WO 97 33737 A (HARVARD COLLEGE) 18. September 1997 (1997-09-18) Seite 24, Zeile 21 -Seite 25, Zeile 30; Abbildung 2 ---	1-15
A	US 5 817 242 A (BIEBUYCK HANS ANDRE ET AL) 6. Oktober 1998 (1998-10-06) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ludi, M

INTERNATIONALE RESEARCHERBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03666

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10001135 A	19-07-2001	DE 10001135 A1	19-07-2001
		AU 4050601 A	24-07-2001
		CN 1395512 T	05-02-2003
		WO 0151220 A2	19-07-2001
		EP 1248685 A2	16-10-2002
		JP 2003527231 T	16-09-2003
WO 9733737 A	18-09-1997	AT 207798 T	15-11-2001
		AU 723909 B2	07-09-2000
		AU 2324797 A	01-10-1997
		CA 2248576 A1	18-09-1997
		DE 69707853 D1	06-12-2001
		DE 69707853 T2	27-06-2002
		EP 0894043 A1	03-02-1999
		ES 2166987 T3	01-05-2002
		US 6355198 B1	12-03-2002
		US 2002066978 A1	06-06-2002
		WO 9733737 A1	18-09-1997
US 5817242 A	06-10-1998	WO 9706012 A1	20-02-1997
		EP 0784542 A1	23-07-1997
		JP 9511710 T	25-11-1997
		DE 69524247 D1	10-01-2002
		DE 69524247 T2	08-08-2002
		JP 3372258 B2	27-01-2003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.